

无铅压电陶瓷 KNN 常压烧结及其电学性能

张东升¹, 田爱芬²

(1. 西安交通大学 机械工程学院, 西安 710049; 2. 西安科技大学 材料科学与工程学院, 西安 710054)

摘要: 用常压烧结法制备 $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ 陶瓷。研究烧结温度与陶瓷密度和电学性能的关系。研究表明在 1065 °C~1120 °C 范围内, 温度对陶瓷的密度有显著影响。当烧结温度为 1100 °C 时, 密度达到 4.35 g/cm³ (占理论密度的 95%); 1100 °C 烧结的陶瓷表现出最好的电学性能, 压电常数最大 118 pC/N, 相对介电常数最大达 538, 介电损耗最小仅 4.7%, 剩余极化强度为 15.37 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, 矫顽场为 13.16 kV/cm。陶瓷样品在 206 °C 从正交结构转变到四方结构, 居里温度为 410 °C。

关键词: 铌酸钾钠; 无铅压电陶瓷; 常压烧结

中图分类号: TM282

文献标识码: A

Electrical Properties of $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ Lead-free Piezoceramics by Pressureless Sintering

ZHANG Dong-Sheng¹, TIAN Ai-Fen²

(1. School of Mechanical Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Xi'an University of Science and Technology, Xi'an 710054, China)

Abstract: Lead-free piezoceramics $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ were prepared by pressureless sintering. The effects of sintering temperature on the density and electrical properties of KNN ceramics were investigated. The results show that the density of the KNN ceramics changes dramatically in a narrow temperature range of 1065–1120 °C. The density of the ceramic sintered at 1100 °C reaches 4.35 g/cm³ (95% of the theoretical density). The ceramic sintered at 1100 °C shows the best electrical properties: the maximum piezoelectric coefficient of about 118 pC/N, the maximum relative dielectric constant of 538, the minimum dielectric loss of 4.70%, the remanent polarization of 15.37 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ and the coercive electric field of 13.16 kV/cm. The phase transformation temperature from orthorhombic to tetragonal is about 206 °C, and the Curie temperature is 410 °C.

Key words: potassium sodium niobate ceramics; lead-free piezoceramic; pressureless sintering

随着信息技术的发展, 压电陶瓷作为该领域内的一类关键性材料, 被人们广泛深入地研究, 其中 PZT 基压电陶瓷以其优越的压电性能一直在工业生产及生活中占着主导地位。然而, 铅基材料中有害物质氧化铅(或四氧化三铅)占总质量的 70% 以上, 造成了严重的环境污染。因此, 开发无铅压电材料是一项紧迫且有重大意义的研究课题^[1-2]。 $Na_{0.5}K_{0.5}NbO_3$ (KNN) 压电陶瓷属于钙钛矿型结构^[3-6], 具有居里温度高($T_c=420$ °C)、介电性能适中等特性, 但该体系陶瓷的密度不高。有人用等离子体烧结法^[7-8]或热压烧结法^[3]获得了较

为致密的陶瓷, 但这些方法成本高, 制备工艺复杂, 不利于 KNN 陶瓷制备工艺的工业化。实验证明, 通过传统的电子陶瓷生产工艺制备陶瓷是最有效且成本最低的方法。但由于该体系制备的陶瓷对温度、湿度特别敏感, 所以采用传统生产工艺制备的陶瓷往往不具有优良的电学性能^[9]。本工作通过对常压烧结工艺进行详细研究和严格控制, 并采用多次球磨方法, 将样品密封在坩埚中埋烧等手段, 得到了密度较高的 KNN 陶瓷样品, 并对陶瓷样品的相结构及电学性能进行深入研究和讨论。

收稿日期: 2012-11-01; 收到修改稿日期: 2012-12-28

基金项目: 国家自然科学基金(51075321) National Natural Science Foundation of China (51075321)

作者简介: 张东升(1974-), 男, 博士, 讲师. E-mail: zds@mail.xjtu.edu.cn

通讯作者: 田爱芬, 博士. E-mail: taf_2001@xust.edu.cn

1 实验

实验用原料为 Nb_2O_5 99.5wt%、 Na_2CO_3 (99.8wt%)、 K_2CO_3 (99wt%)。将各原料放入烘箱中 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 烘 24 h, 充分除去水分后取出迅速放入干燥器内冷却至室温。各原料按化学式 $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ 进行配料, 装入研磨罐中, 研磨介质为 $\phi 2\text{ mm}$ 氧化锆球, 无水乙醇作为介质, 用行星式球磨机粉磨 4 h, 转速为 300 r/min 。球磨后的料浆放入通风良好的烘干箱中烘干, 用 $\phi 45\text{ mm}$ 的金属模具压成大块体后进行预烧, 预烧后的铌酸盐料粉, 再次进行球磨, 球磨后的料浆放入烘干箱中烘干, 用 $\phi 10\text{ mm}$ 的金属模在 13 MPa 压力下压制成型, 然后分别在 $1065\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $1070\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $1075\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $1080\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $1090\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $1100\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $1120\text{ }^\circ\text{C}$ 下烧结 2 h。将烧结后的陶瓷圆片磨平, 上下表面均匀涂覆银浆, 烘干后放入电炉中烘烤。在硅油中极化陶瓷圆片, 极化场强 3 kV/mm , 极化温度 $120\text{ }^\circ\text{C}$, 极化时间 20 min。用 X 射线衍射 (X-ray diffraction, XRD, Rigaku RAD-B system, Japan) 仪测试样品结构, 用扫描电子显微镜 (SEM, JEOL, JSM-7 000F) 测试样品形貌, 用准静态测量仪 (ZJ-3A) 测量样品压电常数 d_{33} , 用阿基米德排水法测量陶瓷的体密度。

2 结果与讨论

2.1 粉料预烧温度的研究

为了确定最佳的预烧温度, 在制定预烧曲线时既参考文献[10], 还在不同温度下进行了预烧实验。由于 KNN 的原始粉料对温度特别敏感, 在相差只有 $5\text{ }^\circ\text{C}$ 的烧结环境下, KNN 陶瓷的结构和性能会有较大的不同^[11]。本实验在相差 $10\text{ }^\circ\text{C}$ 的预烧温度下进行预烧。图 1 为原始粉料分别在 $825\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $835\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $850\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $870\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $890\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 预烧温度下保温 2 h 产物的 XRD 图谱, 可以看出, 在较低温度 ($825\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $835\text{ }^\circ\text{C}$) 和较高温度 ($890\text{ }^\circ\text{C}$) 下预烧的粉料均有第二相峰出现, 对应的物相为 $\text{K}_{5.75}\text{Nb}_{10.85}\text{O}_{30}$ (PDF 38-0 297)。较低温度下出现第二相的原因与 K_2CO_3 的分解温度低于 Na_2CO_3 的分解温度^[12], K_2CO_3 先分解后与 Nb_2O_5 生成铌酸钾化合物有关。而高温下出现第二相与钠的挥发有关^[13]。在 $850\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $870\text{ }^\circ\text{C}$ 以及 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 预烧的粉料均显示单一的钙钛矿结构。因此, KNN 的预烧温度设定在 $850\text{ }^\circ\text{C}$ 较为合适。

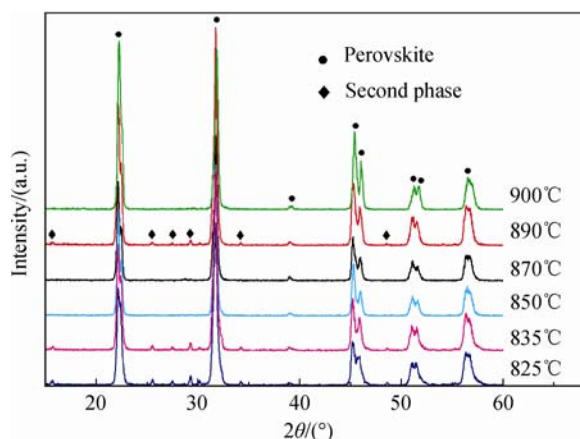


图 1 KNN 原始粉体在不同温度下预烧的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of KNN raw powders calcined at different temperatures

2.2 烧结温度对材料性能的影响

图 2 为不同温度烧结后 KNN 陶瓷的 XRD 图谱。由图 2(a)可以看出, 在 $1080\text{ }^\circ\text{C}$ 烧结的 KNN 陶瓷存在第二相, 对应的物相为 $\text{K}_{5.75}\text{Nb}_{10.85}\text{O}_{30}$ 。 $1100\text{ }^\circ\text{C}$ 及其以上温度烧结的样品均形成了单一的钙钛矿结构。由图 2(b)可知, $2\theta=45.5^\circ$ 附近的峰随着烧结温度的升高逐渐向低角度偏移, 说明 KNN 的晶格常数随着烧结温度的升高而逐渐增大。这可能是由于

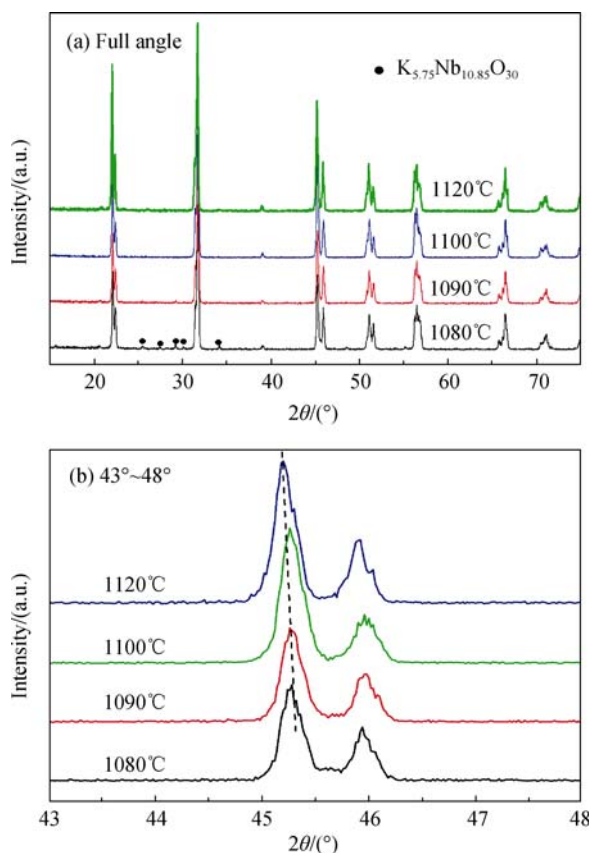


图 2 不同温度烧结后 KNN 陶瓷的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of KNN ceramics sintered at different temperatures

在高温下烧结的样品, 由于 K 和 Na 的挥发使得成份逐渐偏离原始成份, 为了保持电中性, 晶胞中 A 位离子的缺少也会造成氧的缺少, 这使得晶胞中阴离子和阳离子之间的库仑力降低, 晶格常数增大^[14]。

图 3 是不同温度下烧结样品的 SEM 照片, 由图可以看出, 1070 °C 烧结的样品, 颗粒大小相差较大, 约在 500 nm 至 2 μm 之间变化, 呈方块状态; 1080 °C 烧结的样品很不致密, 存在很多的孔洞, 这与该温度下样品中形成第二相有关; 1100 °C 烧结的样品比较致密, 颗粒大小也较为均匀, 约在 500 nm 左右, 呈现方块状; 1120 °C 烧结的样品出现长条状, 这与 K、Na 的挥发有关, 因为 A 位 K 或者 Na 的挥发会导致晶粒的长大^[15-16]。

图 4 是不同温度烧结的 KNN 陶瓷的线收缩率和压电常数 d_{33} 。当烧结温度低于 1075 °C 时, 压电陶瓷的线收缩率随烧结温度的升高明显增大, 但在 1080 °C 又突然下降, 这与 SEM 形貌看到的现象一致, 即在 1080 °C 下的陶瓷样品很不致密, 导致其致密性下降的原因与生成较多的第二相有密切的关系。1100 °C 时收缩率达到最大值 13.6%。当烧结温度为 1120 °C 时, 因为 A 位离子的挥发, KNN 陶瓷的收缩率又有所下降。样品的 d_{33} 与收缩率呈现相同的变化趋势, 烧结温度为 1100 °C 时达到最大值 118 pC/N, 高于文献[9]所报导的 90 pC/N 和文献[17]的 110 pC/N。温度过高, 致密度下降, 从而导致样品的 d_{33} 下降, 1120 °C 时仅为 96 pC/N, 见表 1。

图 5 是 1100 °C 烧结的陶瓷的铁电性能, 由图可以看出, KNN 呈现出饱和且矩形度较好的 $P-E$ 回线形状, 表明在该温度下烧结的样品有很好的铁电性能, 陶瓷的剩余极化强度 P_r 达到 15.37 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, 矫顽场 E_c 为 13.16 kV/cm, 该值可与文献[18]中的 P_r (15.4 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$)和 E_c (11.5 kV/cm)相比拟。与文献[17]中的 P_r (20 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$)相比, 虽然剩余极化强度 P_r 小一些, 但回线的形状要比该文献中的好很多, 且没有出现该文献中出现的收聚现象, 所以本实验的样品中缺陷偶极子会少一些。

图 6 为陶瓷的介电性能随温度的变化曲线。由图可以看出, 1100 °C 烧结的 KNN 陶瓷的介电性能

随温度在不同频率下的介电峰位没有发生变化, 样品在较低温度 206 °C 发生了正交到四方的铁电相变, 在较高温度 410 °C 发生了四方铁电相到立方顺电相的转变。

表 1 列出了不同烧结温度 KNN 陶瓷的其它性能, 由表可以看出, 1100 °C 样品表现出较好的介电性能, 这与在这个温度下烧结样品的晶粒较小(均在 500 nm 左右), 且颗粒排列非常致密有关, 在 1 kHz 下相对介电常数为 538, 介电损耗为 4.7%, 相对密度为 94.75%。

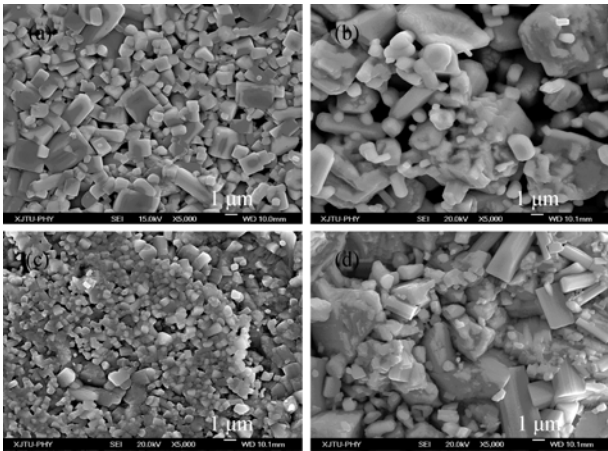


图 3 不同温度烧结得到的 KNN 的 SEM 照片
Fig. 3 SEM images of KNN ceramics sintered at different temperatures
(a) 1070 °C; (b) 1080 °C; (c) 1100 °C; (d) 1120 °C

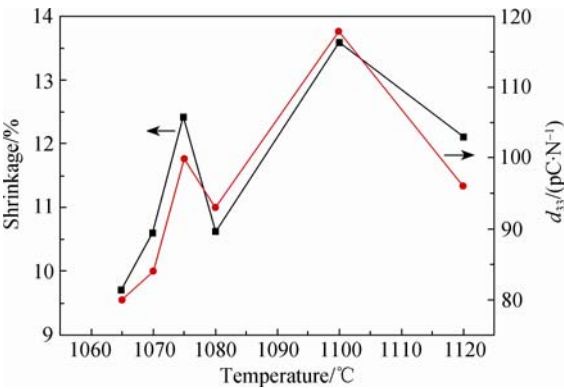


图 4 不同温度烧结的 KNN 陶瓷的线收缩率和压电系数 d_{33}
Fig. 4 Shrinkage and piezoelectric coefficient of KNN ceramics sintered at different temperatures

表 1 $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ 陶瓷性能
Table 1 Properties of KNN ceramics

Temperature/°C	ϵ_r (1 kHz)	$\tan\delta$ (1 kHz)/%	$d_{33}/(\text{pC}\cdot\text{N}^{-1})$	$\rho/(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	$(\rho/\rho_o)/\%$
1120	325	10.5	96	4.05522	88.23
1100	538	4.70	118	4.35452	94.75
1080	505	19.5	93	4.20777	91.55
1070	470	27.5	84	4.39247	95.57

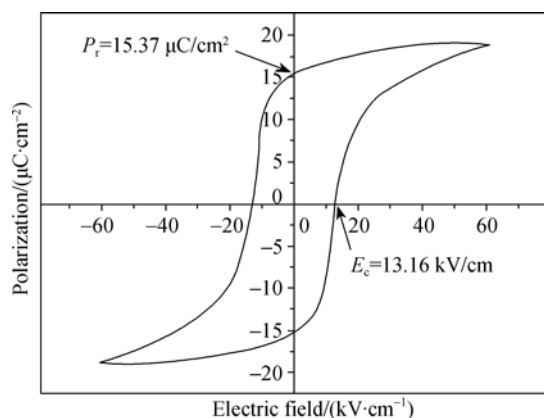
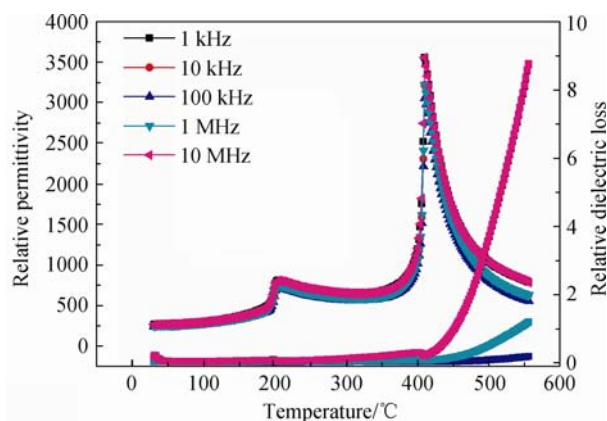
图 5 1100 °C 下烧结的陶瓷样品的 P - E 曲线Fig. 5 P - E loop of KNN ceramic sintered at 1100 °C

图 6 1100 °C 下烧结的陶瓷样品的介电性能随温度在不同频率下的变化曲线

Fig. 6 Dielectric properties of KNN ceramics sintered at 1100 °C

3 结论

用常压烧结法在 1065~1120 °C 温度范围成功制备出 $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ 无铅压电陶瓷, 其结构为正交相的钙钛矿结构。1100 °C 烧结的样品较致密, 压电常数 d_{33} 最大 118 pC/N, 相对介电常数最大 538, 介电损耗最小 4.7%, 剩余极化强度 P_r 达到 15.37 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, 矫顽场 E_c 为 13.16 kV/cm, 居里温度为 410 °C。

参考文献:

- [1] Satio Yasuyoshi, Takao Hisaaki, TANILT oshihiko, *et al.* Lead-free piezoelectric. *Nature*, 2004, **432**(4): 84-87.
- [2] Li Ya-Li, Hui Chun, LI Yong-Xiang, *et al.* Enhanced ferroelectric and piezoelectric properties of textured $K_{0.45}Na_{0.55}NbO_3$ ceramics prepared by screen-printing technique. *Journal of Inorganic Materials*, 2012, **27**(2): 214-218.
- [3] Guo Fu-Qiang, Zhang Bao-Hua, Wang Wei, *et al.* Effect of different sintering processing on the microstructure of

- $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ ceramics. *Journal of Inorganic Materials*, 2012, **27**(3): 277-280.
- [4] Cheng Hua-Lei, Du Hong-Liang, Zhou Wan-Cheng, *et al.* Effects of $LaFeO_3$ additions on the dielectric and ferroelectric properties of $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ ceramics. *Journal of Inorganic Materials*, 2012, **27**(10): 1-5.
- [5] Bobnar V, Mal IC B, Holc J, *et al.* Electrostrictive effect in lead-free relaxor $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ - $SrTiO_3$. *J. Appl. Phys.*, 2005, **98**(2): 024113-1-4.
- [6] Rin Ggaard E, Wurl Itzer T. Lead-free piezoceramics based on alkali niobates. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2005, **25**(12): 2701-2706.
- [7] Wang R, Xie R, Sekiya T, *et al.* Fabrication and characterization of potassium-sodium niobate piezoelectric ceramics by spark-plasma sintering method. *Mater. Res. Bull.*, 2004, **39**(11): 1709-1715.
- [8] Li J. F, Wang K, Zhang B.P, *et al.* Ferroelectric and piezoelectric properties of fine-grained $Na_{0.5}K_{0.5}NbO_3$ lead-free piezoelectric ceramics prepared by spark plasma sintering. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2006, **89**(2): 706-709.
- [9] Zhu Kongjun, Meng Zhaolei, Qiu Jinhao, *et al.* Sintering properties of $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ lead-free piezoelectric ceramics. *J. Optics and Precision Engineering*, 2009, **17**(1): 133-137.
- [10] TIAN Aifen, REN Wei, SHI Peng, *et al.* Normal sintering of $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ - $LiNbO_3$ lead-free-piezoceramics and its electrical properties. *Piezoelectrics & Acoustooptics*, 2008, **30**(s): 62-64.
- [11] HOLLENSTEIN Evelyn. Preparation and Properties of $KNbO_3$ -based Piezoelectric Ceramics. Suisse: 2007.
- [12] FAN Guifen, LV Wenzhong, WANG Xiaohong, *et al.* Study on the preparation technology of $(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3$ - $KNbO_3$ lead-free piezoelectric ceramics. *Piezoelectrics & Acoustooptics*, 2007, **29**(5): 559-564.
- [13] PORNUSUDA Bomlai, PATRAPORN Wichianrat, SUPASAR-UTE Muensit, *et al.* Effect of calcination conditions and excess alkali carbonate on the phase formation and particle morphology of $Na_{0.5}K_{0.5}NbO_3$ powders. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2007, **90**(5): 1650-1655.
- [14] Kim W J, Chang W, Qadri S B, *et al.* Microwave properties of tetragonally distorted $(Ba_{0.5}Sr_{0.5})TiO_3$ thin films. *Appl. Phys. Lett.*, 2000, **76**(9): 1185-1189.
- [15] Matsubara M, Yamaguchi T, Sakamoto W, *et al.* Processing and piezoelectric properties of lead-free $(K,Na)(Nb,Ta)O_3$ ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2005, **88**(5): 1190-1196.
- [16] Rubio-Marcos F, Ochoa P, Fernandez J F. Sintering and properties of lead-free $(K,Na,Li)(Nb,Ta,Sb)O_3$ ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2007, **27**(13/14/15): 4125-4129.
- [17] Hansu Birol, Dragan Damjanovic, Nava Setter. Preparation and characterization of $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2006, **26**(6): 861-866.
- [18] Zuo Ruzhong, Rödel Jürgen, Chen Renzheng, *et al.* Sintering and electrical properties of lead-free $Na_{0.5}K_{0.5}NbO_3$ piezoelectric ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2006, **89**(6): 2010-2015.